Ueber

Lactonsäuren aus Valeraldehyd und Brenzweinsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

FRANZ FEIST

aus Frankfurt a/M.

STRASSBURG,
Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz
(Heitz & Mündel)
1886.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

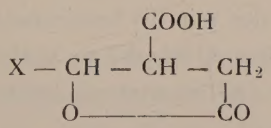
GEWIDMET.

Vorliegende Untersuchung wurde im Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg, auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. R. Fittig, ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle bitten, für seine Anleitung und wohlwollenden Rathschläge, die er mir während meiner Studienzeit zu Theil werden liess, meinen innigen, bleibenden Dank entgegen zu nehmen.

Auf der 58ten Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Strassburg im vorigen Jahre konnte Professor Fittig[1] bereits mit Bestimmtheit aussprechen, dass die Bildung von Lactonsäuren durch Condensation der Aldehyde mit zweibasischen Säuren — wie sie bis dahin von Stuart[2], Jayne[3], Penfield[4], Schneegans[5], Delisle[6] und Zanner[7] ausgeführt worden war — eine allgemeine Reaction sei. Sie liefert gleichschöne Produkte, einerlei ob Aldehyde der aliphatischen oder der aromatischen Reihe angewendet werden.

Fittig wies ferner darauf hin, dass die Condensation bei Benutzung der Bernsteinsäure stets nur eine Lactonsäure



1 Tageblatt der 58. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Strassburg. 1885, p. 359 und Berichte 18,2523.

2 Stuart, Ber. 16,1436 und Journ. Chem. Soc. 1883,403.

3 Jayne, Ann. 216,97.

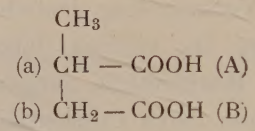
4 Penfield, Ann. 216,119.

5 Schneegans, Ann. 227,79.

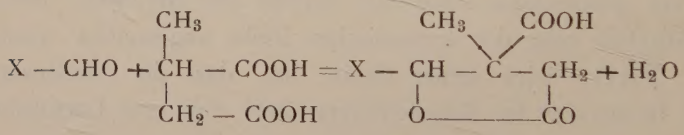
6 Delisle, Inaug.-Diss. Strassburg 1885.

7 Zanner, Inaug.-Diss. Strassburg 1886.

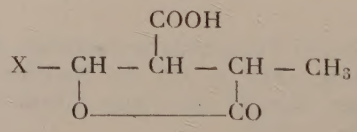
liefern könne, wohingegen, wie leicht einzusehen, die Brenzweinsäure, ihrer unsymmetrischen Constitution wegen, befähigt ist, mit dem Aldehyd auf zwei Weisen in Reaction zu treten. Das Aldehyd schliesst sich — wie Conrad und Bischoff[1], Baeyer und Jackson[2], Jayne[3] und Ott[4] in analogen Fällen bewiesen haben — an ein mit einer Carboxylgruppe verbundenes Kohlenstoffatom an. Diese Condensation gleicht der Würtz'schen Aldolsynthese. Es findet dann Wasserabspaltung derart statt, das nicht die benachbarte, sondern die, zu dem angegriffenen Kohlenstoffatom in γ- Stellung befindliche, Carboxylgruppe zur Lactonringbildung dient. Wird also in der Brenzweinsäure



durch das Aldehyd das Wasserstoffatom (a) gebunden, so verliert die Carboxylgruppe (B) ihr Hydroxyl und es vollzieht sich eine Reaction gemäss der Gleichung



Wird dagegen eins der mit (b) bezeichneten Wasserstoffatome zum Angriffspunkt des Aldehyds, so spaltet sich das Hydroxyl der Carboxylgruppe (A) ab und es entsteht die Lactonsäure



1 Annalen Chem. Pharm. 204.
2 Ber. 13, 115.
3 Ann. 216,115.
4 Ann. 227,75.

Der Constitutionsunterschied dieser beiden, theoretisch möglichen, isomeren Säuren ist ein recht bedeutender, da erstere ein wasserstofffreies Kohlenstoffatom besitzt, an dessen Stelle sich bei der zweiten Verbindung eine Methingruppe

$$\left(- \overset{|}{\underset{|}{C}}H -\right)$$

befindet. In Folge dessen hat die Methylgruppe einmal am α-, das andre Mal am β- Kohlenstoffatom ihren Platz.

Die Betrachtung dieser theoretischen Möglichkeiten und Verschiedenheiten gab Anlass zu vielen interessanten Fragen: Ob auch in der That und unter welchen Bedingungen beide Reactionen nebeneinander verlaufen; in welchem quantitativen Verhältniss die etwa beide gebildeten Isomeren zu einander stehen; welche Unterschiede sich zwischen beiden Säuren und ihren resp. Verbindungen herausstellen und Zerfallsprodukte welcher Art sie liefern? Daneben musste berücksichtigt werden, ob die Condensation der Brenzweinsäure mit Aldehyd nicht auch zum Theil in anderer Weise verlaufen könne, z. B. unter Bildung einer Verbindung, worin zwei Aldehydreste in ein Molekül der Säure eingetreten sind. Solchen Körper hatte Dyson[1] aus Bernsteinsäure und Salicylaldehyd erhalten, in analoger Weise auch Roser[2] aus Phtalsäureanhydrid und Brenzweinsäure.

Die Klarstellung dieser Fragen gab Anlass zu vorliegender Arbeit, deren Resultate mit der Theorie in allen Punkten übereinstimmen, wenn auch manch' Unerwartetes dabei zu Tage gefördert wurde.

[1] Fittig, Ber. 14,2525.
[2] Roser, Ber. 17,2776.

Einwirkung von Isovaleraldehyd auf brenzweinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Nachdem Penfield (l. c.) durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Brenzweinsäure eine Phenylhamoparaconsäure mit Sicherheit erhalten hatte und die zweite isomere Verbindung gleichzeitig mit dieser Untersuchung von Herrn Liebmann isoliert wurde, fiel die Wahl unter den Aldehyden diesmal auf ein Glied der fetten Reihe, auf das Valeraldehyd (Isovaleraldehyd)

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CHO$$

vom Siedepunkt 92°.

Die Brenzweinsäure wurde in Form des bei crc. 150° bis zum constanten Gewicht getrockneten Natriumsalzes verwandt.

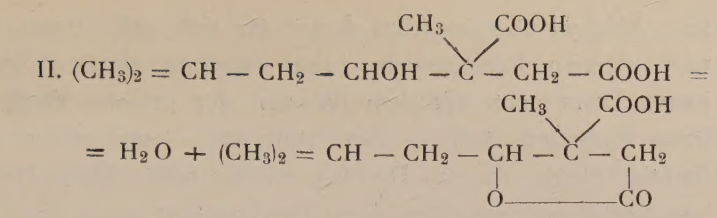
Das Essigsäureanhydrid wurde vor Gebrauch destilliert und die Fraction von 135-139° in Anwendung gezogen.

Die Einwirkung sollte also, nach Fittig's Auffassung der Perkin'schen Synthese, so verlaufen, dass zunächst eine unbeständige Oxysäure entsteht, die unter Wasserabspaltung in Lactonsäure übergeht nach folgenden Formeln:[1]

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CHO + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CHOH - \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{matrix} \quad \text{und}$$

[1] Ich ziehe nur eine der Bildungsarten der Lactonsäuren hier an und schreibe der Einfachheit wegen die Formeln der Säure statt der der Salze.



Bei allen Versuchen wurden je ein Molekül der drei Ingredienzen zusammengegeben, die Temperatur, die Dauer der Reaction und die technischen Bedingungen aber mannigfach abgeändert. Anfangs befürchtete ich, der niedere Siedepunkt des Aldehyds verbiete das Arbeiten im offenen Kolben und erhitzte desshalb das Gemenge im zugeschmolzenen Rohr, einerseits im Wasserbad, dann auch im Schiesskasten bei 110-120° zwanzig Stunden lang. Späterhin wurde die Reaction auch im Kolben am Rückflusskühler im Wasserbad mit einer Dauer von vier Tagen und sogar im Oelbad während dreier Tage ausgeführt, wobei nicht eine Spur Aldehyd durch den Kühler entwich. Von allen diesen Versuchen lieferten die besten Ausbeuten die bei 110-120°, gleichgültig ob im Rohr oder Kolben, angestellten. Natürlich ist das Arbeiten mit dem Kolben bei weitem bequemer. In den Einschmelzröhren gab sich beim Oeffnen gelinder Druch kund. Die Dauer des Erwärmens empfiehlt sich, nicht zu kurz zu nehmen (crc. 3 Tage).

Das Reactionsprodukt ist eine mehr oder weniger hellbraune, feste Masse, die sich auf Wasserzusatz zum grössten Theile leicht löst, während auf der Oberfläche sich ein braunes Oel ansammelt. Von vielen versuchten Arten der Verarbeitung habe ich die hier wiederzugebende als praktischste befunden.

Aus dem mit oft erneutem Wasser und etwas Bimstein versetzten Produkt wird fast alles, mit Wasserdämpfen Flüchtige übergetrieben. Zuerst destilliert das gesammte unangegrif-

fene Aldehyd über, welches derart für sich aufgefangen und nach öfterem Fractionnieren rein wiedergewonnen werden kann. Dann geht mit dem Wasser der grösste Theil der freien Essigsäure über — aber nicht alle — und ferner eine flüchtige Säure, die das Destillat milchig trübt. Diese Destillation setzt man ungefähr einen Tag lang fort.

Das Destillat wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisiert, das noch darin befindliche Aldehyd abdestilliert, die Calciumsalze durh Eindampfen und Erwärmen (auf 120°) zur Trockne gebracht und nun mit warmem absolutem Alkohol am Rückflusskühler behandelt, um aus dem essigsauren Calcium das Kalksalz der andern flüchtigen Säuren herauszulösen. Der gelbgefärbte alkoholische Auszug hinterliess, nach Entfernung des Lösungsmittels, ein weisses krystallinisches Salz, welches nicht in Krystallen erhalten werden konnte. Bei der Analyse[1] gab es Zahlen, die zwischen dem Calciumgehalt des buttersauren und valeriansauren Calciums lagen.

	Berechnet auf		Gefunden		
	$(C_4 H_7 O_2)_2 Ca$	$(C_5 H_9 O_2)_2 Ca$	I	II	III
Ca:	18,69	16,52	18,22	18,40	19,50

Buttersäure kann nur durch Kohlensäureabspaltung aus Brenzweinsäure, Valeriansäure durch Oxydation des Aldehyds entstanden sein. Auf jeden Fall hatte ich es hier mit einem secundären Produkt zu thun und hatte die Gewissheit, dass sich bei der Reaction keine ungesättigte Säure — wie Perkin es annimmt — gebildet hatte. Es lag also auch nicht in meinem Interesse, das Kalksalzgemisch zu trennen.

Der concentrierte Destillationsrückstand hat nun, nach der Destillation mit Wasserdampf, eine viel geringere

[1] Die zu den drei Analysen genommenen Mengen sind von verschiedenen Stadien der Behandlung. Das Salz wurde dazwischen entweder umkrystallisiert oder die Säure wurde daraus frei gemacht, mit H_2O destilliert und aufs Neue neutralisiert.

Oelschicht, oder jetzt besser gesagt, Harzschicht aufzuweisen. Das Harz klebt beim Umschwenken an den Gefässwänden und am Bimstein fest und kann durch Filtration bis auf kleine gelöste Reste (vgl. pg. 14) entfernt werden. Im Filtrat sind nun noch enthalten freie Säuren (siehe bei A), Natriumsalze (B) und neutrale, nicht flüchtige Körper. Durch etwa zehnmaliges Ausziehen mit Aether erhält man die freien Säuren und neutralen Körper für sich. Letztere trennt man, nach Entfernung des Aethers, wiederum von ersteren, indem man mit trocknem[1] Natriumcarbonat alkalisch macht und aus der alkalischen Lösung der Salze mittelst Aether ein dunkles Oel erschöpfend auszieht. Es bilden sich stets nur geringe Mengen dieser, wohl zum grössten Theil aus polymerisiertem Aldehyd bestehenden, neutralen Verbindungen, die nur mit starker Kohleabscheidung destillieren, sodass auf ihre weitere Behandlung verzichtet wurde.

A. Die im Reactionsprodukt frei vorhanden gewesenen Säuren wurden aus ihren Natriumsalzen mit conc. Salzsäure wieder freigemacht. Sie scheiden sich als braunes Oel auf der Kochsalzlösung ab und werden in Aether aufgenommen. Von diesem befreit, stellten sie einen braunen, stark nach Essigsäure riechenden Syrup dar, der nach langem Stehen an kaltem Ort Spuren von Krystallisation zeigt. Man verjagt zunächst daraus die Essigsäure auf dem Wasserbad durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser vollständig, befreit sodann den Rückstand ganz von Wasser, nimmt den nun honigartigen Syrup mit Chloroform auf und schüttelt ihn in einer Flasche mit einem bedeutenden Ueberschuss des kalten Lösungsmittels. Die ganze Substanz geht leicht in Lösung bis auf einige Körnchen, die sich als Brenzweinsäure erweisen. Da diese sich, wie etwas weiter unten noch besser ersichtlich sein wird, auf

[1] Es empfiehlt sich sehr, immer mit möglichst concentrierten Lösungen zu arbeiten.

diese Art quantitativ von dem andern sauern Produkt trennen lässt, so geht daraus hervor, dass nur sehr wenig Brenzweinsäure aus ihrem Natriumsalz bei der Reaction freigemacht wird.

B. Die Hauptmenge der Brenzweinsäure $C_5 H_8 O_4$ ist im Rohprodukt als Natriumsalz enthalten. Diese Natriumsalze werden, nachdem die freien Säuren mittelst Aether entfernt worden sind, mit einer zureichenden Menge Salzsäure zerlegt. Die Säuren extrahiert man mit Aether und behandelt den aus der Aetherlösung hinterbleibenden Syrup, wie die andern freien Säuren, erst mit Wasser zur Vertreibung der Essigsäure. Hierbei behält man aber schliesslich keinen Syrup, sondern einen hellbraunen Krystallkuchen zurück, der nun wasserfrei gemacht und mit viel Chloroform geschüttelt wird. Es geht aber wenig Säure in Lösung[1], die mit der andern Chloroformlösung vereinigt werden kann. Die Hauptmenge bleibt ungelöst und stellt sich, nachdem sie abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet ist, als völlig reine, bei 112° glatt schmelzende Brenzweinsäure heraus, die sofort wieder zu einer neuen Reaction benutzt werden kann. Man erhält so bis circ. 60 % der angewandten $C_5 H_8 O_4$ zurück.

Die vereinten Chloroformlösungen werden nun von Chloroform vollständig befreit. Dann wird am zweckmässigsten sehr wenig Aether zu dem rückständigen Syrup, nur um ihn etwas dünnflüssiger zu machen, zugesetzt und sodann tropfenweise Schwefelkohlenstoff bis eine, rasch zunehmende, Krystallabscheidung beginnt. Diese Prozedur ist etwas schwierig und gelingt nicht immer, sondern es scheidet sich bei zu grossem Aetherzusatz die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren untere

[1] Bei einem Versuche mit 195 gr brenzweinsaurem Natrium (entsprechend 146,25 gr $C_5 H_8 O_4$) wurden 65 gr $C_5 H_8 O_4$ zurückgewonnen; an Lactonsäuresyrup waren frei im Reactionsprodukt 43,6 gr, als Na-Salz 4,5 gr. Das Verhältniss stellt sich also ungefähr auf 10 : 1.

aus Schwefelkohlenstoff, die obere aus der Säure in ätherischer Lösung besteht. — Bei richtigem Arbeiten bleibt die Flüssigkeit homogen und die abgeschiedenen, kleinen, das Licht stark brechenden Nädelchen sammeln sich oben an. Man verdünnt nun mit Schwefelkohlenstoff, filtriert mit der Pumpe, wäscht mit Schwefelkohlenstoff und presst dabei mit einem Stempel das auf dem Filter Bleibende. Die Nädelchen vereinigen sich dann zu grossen, weissen, atlasglänzenden Blättern. Diese erste Abscheidung schmilzt, wenn der Schwefelkohlenstoff völlig verdunstet ist, bereits glatt bei 142° und ändert ihren Schmelzpunkt auch nicht durch Umkrystallisieren aus Wasser, woraus sie sich leicht in Blättern abscheidet.

Diese neue Verbindung ist eine Säure und zwar, wie die Analyse (s. Seite 16) ergab, eine der gesuchten Lactonsäuren $C_{10}\ H_{16}\ O_4$. Um die Analogie der Bildung dieser Säure und der Penfield'schen auszudrücken, möge sie den Namen „Isobutylhomoparaconsäure (α)“ führen.

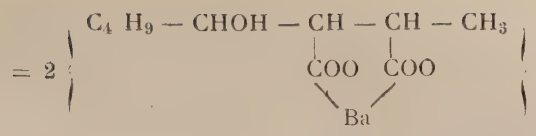
Ehe ich jedoch auf die nähere Besprechung der neuen Säure eingehe, mag vorher zweckmässig der Verarbeitung der Säuremenge gedacht werden, die, nach Abscheidung des einen Theiles reiner Lactonsäure mittelst Schwefelkohlenstoff, übrig blieb. Es zeigte sich, dass sowohl durch weiteren Zusatz von Schwefelkohlenstoff, als auch durch Entfernung der Lösungsmittel und erneuten vorsichtigen Zusatz keine, oder nur eine unbedeutende weitere Abscheidung von Krystallen erfolgt. Bei langem Stehen in strenger Winterkälte wurden manchmal gut ausgebildete Nadeln aus nicht zu verdünnter Schwefelkohlenstofflösung erhalten.

Ich destillierte die Lösungsmittel ab und erhielt wieder das braune, zähe Oel zurück. Es ist — wenn ich etwas vorgreifen darf — ein Gemenge zweier isomerer Lactonsäuren, jener bereits genannten und einer weiter unten zu beschreibenden (β) und zwar in einem Mischungsverhältniss, in welchem die Componenten gegenseitig die Krystallisation hindern. Einige

Schuld an diesem Hinderniss trägt auch eine sehr geringe Menge einer braunen, harzigen Beimischung. Dies alles bewirkte, dass die Trennung dieses Säuregemenges eine äusserst schwierige und zeitraubende Arbeit war. Es wurden mit dem Oel die mannigfachsten Versuche angestellt: Durch successives Auskochen mit viel Wasser geht es, wenn auch schwer, in Lösung, die sich beim Erkalten milchig trübt und wieder Oel absetzt. Durch weiteres ebensolches Behandeln werden schliesslich Krystalle daraus erhalten. Sobald beim Umkrystallisieren die Säure, ohne sich erst milchig abzuscheiden, gleich krystallisiert, so ist sie rein. Man erhält so immer nur α-Säure und auch diese nur in geringen Mengen. Die β-Säure bleibt ölig mit α-Säure gemengt; die Trennung lässt sich so nicht durchführen. — Benzol löst das Gemenge mit Leichtigkeit; beim Abdunsten bleibt aber wieder nur Oel zurück und erst, wenn eine der Lactonsäure einmal fast rein ist, eignet sich Benzol zum Umkrystallisieren. — Versuche, durch Kochen mit klarem Barytwasser die Lactonsäuren in die Baryumsalze der zweibasischen Oxysäure $C_{10}H_{18}O_5$ überzuführen, die Salze durch fractionnierte Krystallisation zu trennen und durch Zerlegen derselben die reinen Säuren zu erhalten, lieferten ebenfalls ungenügende Resultate, gaben indessen Anlass zur Entdeckung der β-Säure.

Die oxysauren Baryumsalze scheiden sich beim Kochen der Säuren mit Barytwasser pulverig ab und sind dann äusserst schwerlöslich. Die Bildung geht so vor sich, dass die Säuren zuerst zu lactonsauren Salzen neutralisiert werden, welche mit einer weitern Menge Barythydrat in oxysaures Baryum übergehen:

$$Ba = \left(\begin{array}{l} \text{———COO} \\ C_4H_9 - CH - CH - CH - CH_3 \\ \text{O———CO} \end{array} \right)_2 + Ba(OH)_2 =$$



Setzt man also nicht genug Barythydrat zu, so bleibt im Filtrat der Abscheidung leichtlösliches lactonsaures Baryum. Der darauf gegründete Gedanke, das Baryumsalz der einen Säure könne schwerlöslicher sein, als das der andern und es liesse sich durch fractionnierte Fällung eine Trennung erzielen, erwies sich als falsch; nur wurde bei einem einzigen Versuch eine Fällungsfraction zufällig erhalten, die beim Zersetzen mit Salzsäure eine Säure lieferte, die glatt bei 83° schmolz, sich in ihrem Aussehen und dem ihres oxysauren Baryumsalzes nicht von dem der andern Säure unterschied. Auch die Löslichkeitsdifferenz in Wasser war minimal. Die Säure erwies sich, wie oben erwähnt und später genauer gezeigt werden wird (s. Seite 28), ebenfalls als Lactonsäure, isomer mit der ersten, und heisst desshalb „β-Isobutylhomoparaconsäure."

Mit Uebergehung mancher anderen, ebenfalls nicht befriedigenden Trennungsversuche, führe ich nur noch die zuletzt immer angewandte und schnellste Art und Weise an. Das Gemenge wird mit Ammoniak genau neutralisiert, von etwas abgeschiedenem Harz, nachdem man verdünnt hat, abfiltriert und die braune Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von gelösten Zinkvitriolkrystallen versetzt. Ein dicker, schmieriger, gelber Niederschlag fällt aus und setzt sich an den Wänden fest. Das Filtrat ist wasserklar. Salzsäure macht daraus die Säure als hellgelbes Oel frei, das in Aether aufgenommen wird. Nach Abdestillation des Lösungsmittels, dessen letzte Reste auf dem Wasserbad in einer Schale entfernt werden, lässt man das hinterbleibende Oel im Exsiccator erkalten und rührt dann öfters um. Beim Evacuieren lockert die eingehüllte Luft die Masse, die in einigen Stunden ein festes, krüme-

liges Pulver geworden ist. Durch Lösen in Benzol und tropfenweisen Zusatz von Schwefelkohlenstoff fallen dann aufs Neue Portionen der α-Säure in Krystallen aus. Der Rest muss, nach Entfernung des Benzols und Schwefelkohlenstoffs, aus Wasser fractionniert umkrystallisiert werden. Die höherschmelzende Säure (α) ist die relativ leichter lösliche. In den schwerlöslichen Portionen ist die β-Säure; sie entsteht aber bei allen in Anwendung gekommenen Darstellungsweisen in sehr geringer Menge im Verhältniss zur erzielten α-Säure.

Der schmierige, gelbe Niederschlag, welcher nebst dem Harz wohl oxysaure Zinksalze beider Säuren enthält, wird mit Säure zersetzt. Die daraus gewonnene Lactonsäure ist braun; sie wird am besten derselben Prozedur mit Ammoniak und Zinksulfat unterworfen, wodurch neue Mengen klarer Zinksalzlösung resp. heller fester Säure erhalten werden. Oefters Wiederholung reduciert die schmierige Masse auf ein Minimum.

α-Isobutylhomoparaconsäure.

In reinem Zustande ist diese Säure vom Schmelzpunkte 142° leichtlöslich in Aether, Alkohol und Chloroform; in Benzol sehr leicht in der Wärme, weniger in der Kälte; in Lygroin und Schwefelkohlenstoff ist sie fast unlöslich. Wasser löst sie in der Kälte ziemlich schlecht, besser in der Hitze. Aus dieser Lösung erhält man beim Erkalten atlasglänzende Blätter, beim langsamen Verdunsten des Wassers lange dünne Prismen. Aus Benzol krystallisiert die Säure in Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

Die Säure hat die Zusammensetzung $C_{10}\ H_{16}\ O_4$, wie die Analysen ergeben.

I. 0,2228 gr Substanz lieferten 0,1592 gr H_2O und 0,4879 gr CO_2.

II. 0,2357 gr Säure lieferten 0,1723 gr H_2O und 0,5150 gr CO_2.

$C_{10}\ H_{16}\ O_4$	Berechnet	Gefunden	
		I	II
$C_{10} = 120$	60,00	59,72	59,58
$H_{16} = 16$	8,00	7,94	8,10
$O_4 = 64$	—	—	—

In ihrem Verhalten gleicht die Säure $C_{10}H_{16}O_4$ den bereits bekannten Lactonsäuren. Sie löst sich leicht in kohlensaurem Natrium und ist einbasisch, wie aus den Analysen der, zur besseren Characterisierung der Säure dargestellten, lactonsauren Salze hervorgeht. — Mit Basen gekocht, bildet die Säure Salze der zweibasischen Oxysäure, welcher ich den Namen „α-Isobutylhomitamalsäure“ gebe. — Zersetzt man ein Salz dieser Säure mit conc. Salzsäure, so scheidet sich sofort die Lactonsäure wieder krystallisiert ab; verwendet man aber ganz verdünnte Salzsäure oder löst erst das oxysaure Salz auf und giebt dann Salzsäure zu, so erhält man eine klare Lösung. Lässt man diese stehen oder erwärmt sie gelinde, so trübt sie sich augenblicklich durch ausgeschiedene Krystalle der Lactonsäure. Dies Phänomen lässt sich nur so erklären, dass die Salzsäure zunächst die Oxysäure frei macht, welche sehr unbeständig ist und schnell in Wasser und Lactonsäure zerfällt.

Lactonsaure Salze.

α-Isobutylhomoparaconsaures Baryum.

$(C_{10}\ H_{15}\ O_4)_2\ Ba + 2\ H_2\ O.$

Das lactonsaure Baryum entsteht beim Neutralisieren der Säure mit kohlensaurem Baryum in der Kälte nach längerem Schütteln. Man filtriert vom Baryumcarbonat ab, wäscht kalt aus, dampft ein und lässt im Exsiccator krystallisieren. Das Salz bildet leichtlösliche, feine, verfilzte Nädelchen. Das lufttrockne Salz wurde analysiert.

0,1400 gr Salz hatten nach dem Trocknen bei 130°-0,0088 gr H_2O verloren und bildeten 0,0570 gr $BaSO_4$.

Ber. auf $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ba + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	6,304	6,285
Ba	23,99	23,935

α-Isobutylhomoparaconsaures Calcium.

$(C_{10}H_{15}O_4)_2Ca + 2H_2O$.

Das lactonsaure Calcium bildet sich wie das Baryumsalz. Nach dem Abfiltrieren vom Ueberschuss an Kalkcarbonat wurde zur Trockne eingedampft und die zurückbleibende Salzmasse aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert. Nach langer Zeit erzielt man im Vacuum schneeweisse, keine deutliche Krystallform zeigende Massen.

Aus 0,1986 gr lufttrockenen Salzes entwichen bei 130°-0,0152 gr H_2O und man erhielt 0,0572 gr $CaSO_4$.

Ber. auf $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ca + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	7,59	7,65
Ca	8,439	8,459

Bei 150° zersetzte sich das Salz theilweise, ohne sich zu schwärzen.

α-Isobutylhomoparaconsaures Silber.

$C_{10}H_{15}O_4Ag$.

Durch genaue Neutralisation der Lactonsäure mit Ammoniak und Zusatz einer Lösung (1 : 5) von salpetersaurem Silber im Ueberschuss erhält man keine Fällung. Dampft man die Lösung ein, so scheiden sich Krystalle ab, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit mehren. Sie wurden nochmals in heissem Wasser gelöst und im Vacuum zur Abscheidung gebracht. Bei allen diesen Operationen sowie auch am Lichte zersetzte sich das Salz nicht, ist also ganz aussergewöhnlich

beständig. Die Krystalle sind klein und körnig. Bei 60° getrocknetes Salz diente zur Analyse.

I. 0,1540 gr Salz hinterliessen 0,0544 gr Silber.

II. 0,2418 gr Silbersalz lieferten 0,0991 gr H_2O, 0,3430 gr CO_2 und 0,0850 gr Ag.

III. 0,2072 gr verbrannten zu 0,0910 gr H_2O, 0,2942 gr CO_2 und 0,0727 gr Ag.

		Gefunden		
Ber. auf $C_{10}H_{15}O_4Ag$.		I	II	III
C	39,08	—	38,668	38,706
H	4,885	—	4,549	4,874
Ag	35,18	35,33	35,15	35,087

Oxysaure Salze.

α-Isobutylhomitamalsaures Baryum.

$C_{10}H_{16}O_5Ba + 2H_2O$.

Filtriert man in eine kochende, wässrige Lösung der Lactonsäure, die sich in einer enghalsigen Flasche befindet, heisses klares Barytwasser, so fällt zuerst kein Niederschlag aus, da das lösliche lactonsaure Salz entsteht. Nach 10—15 Minuten beginnt dann die Abscheidung des pulvrigen Salzes der Oxysäure. Bei Anwendung genannter Vorsichtsmassregeln, besonders wenn man die Trichterröhre in die kochende Flüssigkeit eintauchen lässt, bildet sich höchstens eine Spur kohlensaures Baryum. Mehrt sich die Salzabscheidung nicht mehr, so filtriert man und wäscht heiss aus. Es zeigte sich, dass das Salz in kaltem Wasser leichter löslich ist, als in heissem. Es wurde desshalb in kaltem Wasser gelöst und die Lösung im Exsiccator der Verdunstung überlassen. Auch so bildete das Salz keine Krystalle. Nach mehrtägigem Liegen an der Luft war es feinpulvrig und rein weiss.

0,1594 gr Salz verloren bei 150°-0,0164 gr Wasser und gaben 0,0950 gr Ba SO_4.

Ber. auf C_{10} H_{16} O_5 Ba + 2 H_2 O		Gefunden
H_2 O	9,25	10,28
Ba	35,21	35,006

Ber. auf C_{10} H_{16} O_5 Ba (0,1430 gr)		Gefunden
Ba	38,81	39,02

α-Isobutylhomitamalsaures Calcium.

C_{10} H_{16} O_5 Ca + 2 H_2 O.

Bei mehreren vergeblichen Versuchen, dies Calciumsalz rein von Carbonat darzustellen, erkannte ich, dass es in heissem und kaltem Wasser ganz unlöslich ist. Es muss daher für die Analyse unter denselben Vorsichtsmassregeln, wie sie beim oxysauren Baryum angewandt wurden, bereitet werden. Nach halbstündigem Kochen der Säure mit genügender Menge Kalkwasser beginnt an den Wänden und oben die Abscheidung des pulvrigen Salzes. Rasch abgesaugt, heiss ausgewaschen und an der Luft getrocknet, zeigt es einen Stich in rosa.

0,2310 gr lufttrocknes Salz verloren bei 130° 0,0280 gr H_2 O und gaben 0,1055 gr Ca SO_4.

Auf C_{10} H_{16} O_5 Ca + 2 H_2 O ber.		Gefunden.
H_2 O	12,32	12,12
Ca	13,69	13,42

α-Isobutylhomitamalsaures Silber.

C_{10} H_{16} O_5 Ag 2.

Zur Darstellung des oxysauren Silbers muss die kalte wässrige Lösung des schwerlöslichen Baryumsalzes der Oxysäure benutzt werden. Mit Silbernitrat fällt ein dicker, weisser Niederschlag aus, welcher sich sehr leicht am Licht rosa und dann schwarz färbt. Trotz schnellen Absaugens, Waschens mit kaltem Wasser und sorgfältigen Lichtabschlusses gelang

es nie, das Salz vollkommen unzersetzt zu analysieren. Indessen sprechen die erhaltenen Zahlen mit genügender Sicherheit für die Formel $C_{10}\ H_{16}\ O_5\ Ag_2$.

Mit steigender Nummer der Analyse kam entsprechend länger aufbewahrtes und daher stärker zersetztes Material zur Untersuchung.

I. 0,1190 gr des bei 45° getrockneten Salzes hinterliessen 0,0607 gr Ag.

II. 0,2243 gr bei 45° getrocknetes Salz lieferten 0,0753 gr H_2O; 0,2220 gr CO_2 und 0,1157 gr Ag.

III. 0,2711 gr Salz, ebenso getrocknet, gaben 0,0892 gr H_2O; 0,2466 gr CO_2 und 0,1404 gr Ag.

		Gefunden		
$C_{10}\ H_{16}\ O_5\ Ag_2$	ber.	I	II	III
C	27,77	—	26,97	24,81
H	3,70	—	3,73	3,65
Ag	50,00	51,00	51,58	51,78

Bei der Verbrennung hinterblieb das Silber nie porzellanweiss, sondern metallglänzend.

Verhalten der Isobutylhomoparaconsäure beim Erhitzen.

Nach Analogie mit den bereits früher bekannten Lactonsäuren wäre zu erwarten, dass die Isobutylhomoparaconsäure bei der Destillation für sich ein Molekül Kohlensäure abspalte und eine ungesättigte Säure mit neun Kohlenstoffatomen liefere neben wenig, dieser Säure isomerem Lacton. Das ist in der That z. Th. der Fall, wenn die trockne Säure rasch destilliert wird. Die Säure schmilzt zuerst und entwickelt, wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, heftig Kohlensäure. Dies übergehende gelbe Oel erstarrt sehr leicht, da — selbst bei zweimaliger Destillation — mindestens 20 % der angewandten Lactonsäure unzersetzt mit übergehen. Daneben finden sich im Destillat hauptsächlich eine mit Wasserdämpfen flüchtige (einbasisch

ungesättigte?) Säure, wenig Lacton und eine sehr geringe Menge eines andern neutralen Körpers.

Destilliert man aber so langsam, dass der grösste Theil der gebildeten Dämpfe wieder zurückfliesst [1], so erstarrt das Destillat nicht, da höchstens eine Spur unzersetzte Lactonsäure darin enthalten ist. Hauptprodukt ist diesmal aber jener neutrale Körper, der sich als ein Kohlenwasserstoff erwies, entstanden durch Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäure von der Lactonsäure. Daneben finden sich geringe Mengen der einbasischen Säure, sehr wenig Lacton und etwas zurückgebildetes Valeraldehyd.

Aus all' diesem geht hervor, dass die von der Brenzweinsäure sich ableitenden Lactonsäuren sich gleich verhalten, einerlei ob ein aromatisches oder fettes Aldehyd zu ihrer Bildung benutzt wurde. Man lese nur die Angaben Penfield's (Ann. 216, 124) über die Destillation seiner Phenylhomoparaconsäure; eine jede derselben kann ich in analoger Weise bestätigen.

Zur Trennung der Destillationsprodukte wird das Destillat — gleichgültig, ob von einer schnellen oder langsamen Destillation stammend — mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und von allen neutralen Verbindungen mit Aether befreit. Der Aetherauszug wird, nach Abtreibung des Aethers, mit concentriertem Barytwasser im Ueberschuss circa eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, um alles Lacton in das Baryumsalz der einbasischen Oxysäure $C_9 H_{16} O_2$ überzuführen. Dann destilliert man zunächst mit Wasserdämpfen alles nicht Verseifte ab und erhält so den

Kohlenwasserstoff

nebst dem Aldehyd als ein gelbes, mit den ersten Wassertropfen übergehendes Oel für sich. Es wird von Wasser gar

[1] Zur Destillation von 10 gr Säure vergeht so circ. 1 Stunde.

nicht gelöst, so dass man es abheben kann. Schüttelt man darauf mehrere Stunden anhaltend mit einer conc. Lösung von saurem schwefligsaurem Alkali, so erhält man eine Krystallabscheidung, während der grösste Theil des Oels unverändert bleibt[1]. Die Krystalle sind valeraldehydschwefligsaures Natrium. Sie liefern — nachdem das Oel wieder abgehoben ist — in mehr Wasser gelöst und mit Schwefelsäure destilliert, Valeraldehyd, welches deutlich am Geruche kenntlich ist.

Das abgehobene Oel wird, nach sorgfältigem Entwässern mit Chlorcalcium, destilliert. Fast die ganze Menge geht zwischen 111,5 und 112,5° über und ist dann nahezu farblos. Im Destillationskölbchen hinterbleibt ein minimaler kohliger Rückstand. Die Analyse der Fraction 111 $^1/_2$—112 $^1/_2$° ergab die für Octylen — resp. für ein Olefin C_nH_{2n} — passende Zahlen.

0,1953 gr gaben 0,2545 gr H_2O und 0,6107 gr CO_2

C_8H_{16}	Berechnet	Gefunden
C	85,72	85,26
H	14,28	14,48
	100,00	99,74

Zu besserer Characterisierung des Olefins — das ich Isobutylbutylen benenne — wurde das Bromadditionsprodukt hergestellt.

Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen Brom.

Zwei Atome Brom wurden leicht von dem in Eis gekühlten Olefin absorbiert. Das farblose, flüssige Produkt wurde bei — 18° nicht fest. Im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali wurde das Gewicht selbst nach langer Zeit nicht constant. Am zwölften und am vierundzwanzigsten Tage wurden

[1] Es erging mir, wie Penfield. Die Analysen des Kohlenwasserstoffs vor Abscheidung des Aldehyds waren alle natürlich unbefriedigend.

Proben zu den Analysen I resp. II entnommen, welche zeigen, dass der vorliegende Körper das vermuthete Isobutylbutylendibromid ist, dem eine geringe Spur Bromsubstitutionsprodukt beigemengt ist.

I. 0,449 gr lieferten 0,5891 gr Ag Br und 0,0024 gr Ag, im Ganzen entsprechend 0,2670 gr Brom.

II. 0,4888 gr lieferten 0,6690 gr Ag Br und 0,0022 gr Ag, im Ganzen entsprechend 0,29247 gr Br.

		Gefunden	
Ber. für $C_8 H_{16} Br_2$		I	II
Br	58,82	60,00	59,83

Die Bestimmungen wurden durch Glühen mit Kalk ausgeführt.

Das Lacton.

Das Lacton, welches bei der Trennung der Destillationsprodukte der α-Lactonsäure durch Kochen mit Barytwasser in das Salz der einbasischen Oxysäure $C_9 H_{16} O_2$ übergeführt worden war, entsteht in sehr geringer Menge. Wie bereits angeführt, wird nach der Verseifung das Isobutylbutylen und das Valeraldehyd durch Wasser abgetrieben, dann wird überschüssiges Barythydrat durch Kohlensäure gefällt und das Filtrat hiervon eingedampft. Es hinterbleibt eine geringe, häutige Salzmenge von gelber Farbe. Beim Behandeln mit Alkohol löst sie sich theilweise unter Hinterlassung eines geringen, weissen, pulvrigen Rückstandes ($Ba CO_3$?). Die alkoholische Lösung ihrerseits liefert beim Abdestillieren des Alkohols einen hellbraunen Syrup, der aufs Neue in wenig Alkohol gelöst wird. Die filtrierte Lösung blieb langsamer Verdunstung überlassen. Ein klarer hellgelber Syrup blieb zurück, welcher nach längerem Verweilen über Schwefelsäure fest und spröde wurde, so dass er sich pulvern lässt. Die Farbe konnte durch mehrmaliges Lösen des Salzes in Alkohol und Verdunstenlassen der Lösung nicht weggebracht wer-

den. Das Salz ist wasserfrei. Bei längerem Erhitzen auf 100° beginnt es, sich etwas zu zersetzen. Bei 130° tritt schon erhebliche Bräunung ein.

0,3007 gr des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1430 gr Ba SO_4.

Ber. auf $(C_9 H_{17} O_3)_2$ Ba	Gefunden
Ba 28,36	27,96

Hierdurch ist die Bildung eines Lactons durch Kohlensäureabspaltung aus der Lactonsäure zur Genüge erwiesen.

Die einbasische Säure und ihre Salze.

Die Natriumsalze der Säuren, welche bei der Destillation der α-Lactonsäure gebildet worden waren, wurden mit Schwefelsäure zersetzt und mit Wasserdämpfen die freie Säure überdestilliert. Die unzersetzte Lactonsäure bleibt im Destillationsgefäss zurück, krystallisiert beim Erkalten aus und wird durch Filtrieren und Ausziehen des Filtrats mit Aether rein wiedergewonnen.

Die flüchtige Säure trübte das Destillat zuerst milchig, löste sich aber in mehr Wasser klar auf. Diese Saurelösungen von den verschiedenen Destillationen, die ich ausführte, neutralisierte ich entweder mit kohlensaurem Baryum oder kohlensaurem Calcium und stellte so durch Eindampfen und Krystallisierenlassen die Salze dar (s. d.) oder ich neutralisierte mit Soda genau, dampfte fast zur Trockne ein und zersetzte das Natriumsalz, am besten in einem engen Cylinder, mit einer gerade genügenden Menge $H_2 SO_4$ (1 Vol. conc. $H_2 SO_4$ auf 1 Vol $H_2 O$). Die Säure scheidet sich an der Oberfläche nach längerem Stehen als hellgelbes Oel mit dem diesen Verbindungen eignen Geruche ab. Die abgehobene Säure wird mit Chlorcalcium tüchtig geschüttelt und destilliert. Sie geht bei 235-240° über. Eine Analyse ergab zu hohen

Gehalt an Kohlenstoff, den ich mir nur durch eine geringe Beimengung an Octylen erklären kann, welches bei der Destillation der hochsiedenden Säure durch Kohlensäureabspaltung wohl entstehen könnte. Es liegen ja fast dieselben Bedingungen vor, wie die, unter welchen sich das Isobutylbutylen aus der α-Lactonsäure bildet.

Es gaben 0,1608 gr der Säure (Sdp. 235-240°) 0,4131 gr CO_2 und 0,1547 gr H_2O.

Ber. auf $C_9H_{16}O_2$	Gefunden
C 69,23	70,02
H 10,25	10,69

Rechnet man die Menge des zuviel gefundenen Kohlenstoffs auf Octylen um, so ergiebt sich, dass die Beimengung cre. $^1/_2$ % beträgt. Da aus 9 gr Lactonsäure nur 0,2 gr einbasische Säure vom Sdp. 235-40°, erhalten worden waren, war weitere Reinigung vorerst unmöglich.

Bei einer zweiten Bereitung erhaltene Säure schied ich durch Destillation in zwei Fractionen von 232-234° und von 234-241°. Der niedriger siedende Antheil gab bei der Elementaranalyse ein noch abweichenderes Resultat als die früher erhaltene Säuremenge (0,2066 gr gaben 0,5428 gr CO_2 und 0,2070 gr H_2O; entsprechend 71,63 % C und 11,13 % H). Die vorerwähnte Vermuthung, es habe sich bei der Destillation der Säure für sich etwas Octylen gebildet, gewann an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass eine Probe der Säure wie sie zur Analyse benutzt wurde, in Sodalösung nicht mehr klar löslich war, sondern sie stark milchig trübte und die alkalische Lösung den Geruch nach Isobutylbutylen aufzuweisen hatte.

Calciumsalz der einbasischen (ungesättigten) Säure.

$(C_9H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$.

Durch Erwärmen der mit Wasserdampf übergetriebenen Säure mit kohlensaurem Calcium am Rückflusskühler, Fil-

trieren, Eindampfen und Verdunsten im Vacuum wurde ein sehr leichtlösliches, weisses Salz in kleinen, zu glänzenden Büscheln vereinigten Nadeln erhalten. Nachdem das Salz drei Tage an der Luft getrocknet war, wurde eine Kalkbestimmung gemacht, die zur obiger Formel führte.

0,2196 gr lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,0281 gr, bei 120°, unter geringer Zersetzung, 0,0306 gr an Gewicht und lieferten 0,0751 gr $CaSO_4$.

Ber. auf $(C_9 H_{15} O_2)_2 Ca + 3 H_2 O$		Gefunden
Ca	9,90	10,05
$H_2 O$	13,36	12,79 bei 100°
		13,93 bei 120°

Im wasserfreien Salz bei 100° (0,1915 gr).

Ca ber.: 11,42 Gef.: 11,53

Durch sehr langsame Verdunstung gelang es bei einer Darstellung, eine geringe Menge des Salzes in prachtvoll glänzenden Krystallen zu erhalten, welche ich der krystallographischen Untersuchung unterzog:

Die Krystalle sind monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}9424 : 1 : 0{,}9793$$
$$\beta = 85^0\ 12'.$$

Es waren an den Krystallen combinirt die Formen $\infty \breve{P} \infty = (010)$; $\infty P = (110)$ und $\breve{P} \infty = (011)$, welche folgende Winkel bildeten:

	Gemessen.	Berechnet.
$\infty P : \infty P$	*) 84° 56′	—
$\infty P : \infty \breve{P} \infty$	47° 14′	47° 37′
$\infty P : \breve{P} \infty$	*) 59° 14′	—
$\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$	*) 87° 31′	—

Die Individuen sind durchgehend prismatisch ausgebildet, so, dass $\infty P = (110)$ am grössten entwickelt ist. $\infty \breve{P} \infty$

ist sehr schmal, reflectiert schlecht und tritt öfters nur an einer Seite des Krystalls auf.

Silbersalz der einbasischen Säure.

$C_9 H_{15} O_2 Ag$.

Krystallisiertes Calciumsalz dieser Säure wurde gelöst und bei mässiger Wärme mit Silbernitrat versetzt. Die weisse Fällung ballt sich rasch zusammen und setzt sich gut ab. Nach einigen Stunden wird filtriert, mit lauwarmem Wasser sorgfältig gewaschen, bis kein Calcium mehr im Filtrat nachweisbar ist, und bei 45°, vom Filter getrennt, getrocknet. Das Salz ist in warmem Wasser ziemlich löslich, scheidet sich aus der Lösung aber wieder in Flocken aus. Am Licht ist es recht beständig.

0,2007 gr bei 45° getrockneten Salzes lieferten 0,0955 gr Wasser; 0,2992 gr Kohlensäure und 0,0828 gr Silber.

Ber. auf $C_9 H_{15} O_2 Ag$		Gefunden.
C	41,06	40,657
H	5,70	5,281
Ag	41,06	41,25

β-Isobutylhomoparaconsäure.

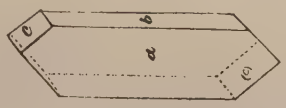
Die zweite der bei der behandelten Reaction entstandenen Säuren gleicht in weitaus ihren meisten Eigenschaften der α-Isobutylhomoparaconsäure ganz ausserordentlich, trotz des nicht unwesentlichen, bereits hervorgehobenen Unterschiedes in der Constitution.

Die β- Säure entsteht in weit untergeordneterer Menge als die α-Verbindung. Sie schmilzt bei 83°, also fast sechzig Grade niederer als letztere. Die Löslichkeit in Wasser ist bei beiden Säuren fast die Gleiche; die β-Säure ist etwas schwerer löslich. In Chloroform, Aether, Alkohol, ferner aber

auch in Benzol ist sie sehr leicht löslich. Bei ganz gelinder Wärme wird sie von der halben Menge Benzol leicht gelöst, beim Erkalten krystallisiert sie nicht aus. Nach langsamer Verdunstung des Benzols resultieren harte, farblose, compakte Krystalle. In viel Lygroin findet in der Wärme Lösung statt, woraus sich die Säure schnell milchig abscheidet und nach längerem Stehen schöne Krystalle bildet. Schwefelkohlenstoff löst die Säure nicht.

Krystallographische Untersuchung.

Die aus Benzol krystallisierten, crc. 5 mm langen, farblosen Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an. Sie (s. Fg.) zeigen die Formen $\infty P \infty = (100)$; $\infty \breve{P} \infty = (010)$ $\breve{P} \infty = (011)$ und schwach angedeutet $0P = (001)$.



Entweder sind sie prismatisch ausgebildet durch stärkere Entwicklung des Ortho- und des Klinopinakoïdes oder dicktafelartig durch Vorwalten aller Flächen des Klinodomas.

Gemessen wurden die Winkel

$$\infty \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = *) \ 68^0$$
$$\infty \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = *) \ 47^0 \ 42'$$
$$\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = *) \ 84^0 \ 17'$$

Hieraus ergeben sich die Constanten:

$$a : b : c = ? : 1 \ 1{,}0593$$
$$\beta = 59^0 \ 31'.$$

Die Krystalle spalten gut nach $\infty \breve{P} \infty$. — Die Auslöschungsschiefe auf $\infty \breve{P} \infty$ beträgt 43^0 im stumpfen Winkel

gegen die Vertikalaxe. Die optische Axenebne ist parallel dem Klinopinakoïd. Im Adam'schen Polarisationsinstrument wurde auf $\infty P \infty$ ein Axenaustritt beobachtet. Die Neigung dieser Axe gegen die Vertikalkante beträgt $61^0\ 16'$ im stumpfen Winkel β. Aus dieser Neigung und dem Winkel der Vertikalaxe mit der Bisectrix ($= 43^0$) im stumpfen Winkel auf $\infty P \infty$ ergab sich der spitze Axenwinkel $= 36^0\ 32'$.

Die Säure ist isomer mit der α-Säure nach folgenden Analysen:

I. 0,2694 gr bei 60° getrocknete Substanz verbrannten zu 0,2037 gr H_2O und 0,5890 gr CO_2.

II. 0,2901 gr Säure gaben 0,2158 gr H_2O und 0,6359 gr CO_2.

		Gefunden	
Ber. auf $C_{10}\ H_{16}\ O_4$		I	II
C	60	59,61	59,77
H	8	8,38	8,26

Als Lactonsäure qualificiert sie sich dadurch, dass sie einbasisch ist und beim Kochen mit alkalischen Erden in die Salze der zweibasischen Oxysäure — „β-Isobutylhomitamalsäure“ — übergeht.

Lactonsaure Salze.

β-Isobutylhomoparaconsaures Baryum.

$(C_{10}\ H_{15}\ O_4)_2\ Ba + 4\ H_2O$.

Die Säure, in Wasser gelöst, wird durch Schütteln mit Baryumcarbonat in lactonsaures Baryum übergeführt. Das Salz ist sehr leicht löslich. Im Vacuum krystallisiert es in feinen, glänzenden Prismen. Nach einmaligem Umkrystallisieren und Abpressen sind sie rein. Sie wurden nach zweitägigem Liegen an der Luft analysiert.

0,2795 gr Salz verloren bei 120° - 0,0345 gr H_2O und gaben 0,1064 gr Ba SO_4 entspr. 0,0625 gr Ba.

Ber. auf $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ba + 4H_2O$.		Gefunden.
H_2O	11,86	12,34
Ba	22,57	22,38

Für wasserfreies Salz (0,2450 gr) $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ba$

	Berechnet	Gefunden
Ba	25,60	25,53

β-Isobutylhomoparaconsaures Calcium.

$(C_{10}H_{15}O_4)_2Ca + 2H_2O$.

Man verfährt zur Bereitung dieses Salzes wie bei der des Baryumsalzes. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich zunächst etwas oxysaures Calcium (s. dieses) ab. Es wird abfiltriert und das Filtrat weiter concentriert. Beim Erkalten erstarrte fast die ganze Lösung zu einer schneeweissen federförmig-krystallinischen Masse.

Abgesaugt und drei Tage an der Luft getrocknet, lieferten 0,2159 gr beim Erhitzen auf 130° 0,0176 gr H_2O und gaben 0,0616 gr Ca SO_4.

Ber. auf $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ca + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	7,59	8,15
Ca	8,439	8,383

Für wasserfreies Salz (0,1983 gr) $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ca$.

	Berechnet	Gefunden
Ca	9,13	9,127

β-Isobutylhomoparaconsaures Silber.

$C_{10}H_{15}O_4Ag$.

Die genau mit Ammoniak neutralisierte Lösung von 1,3 gr Säure gab mit Silbernitrat eine weisse, schnell ein wenig gelblich werdende Fällung, die sich zu Klumpen zusammenballt. Sie wird abfiltriert, kalt gewaschen und in heissem

Wasser unter Rühren auf der Flamme gelöst. Das Salz schmilzt dabei zuerst. Die filtrierte Lösung scheidet im Vacuum schwach rosa gefärbte Blätter ab — keine Krystalle. Das Salz wurde zwei Tage über H_2SO_4 gelassen und dann bei 45° getrocknet zur Analyse.

I. 0,2812 gr Salz gaben 0,1257 gr H_2O; 0,3933 gr CO_2 und 0,0977 gr Ag.

II. 0,2420 gr Salz verbrannten zu 0,1074 gr H_2O; 0,3408 gr CO_2 und 0,0846 gr Ag.

Ber. auf C_{10} H_{15} O_4 Ag		Gefunden I	Gefunden II
C	39,08	38,14	38,39
H	4,885	4,94	4,917
Ag	35,18	34,74	34,958

Oxysaure Salze.

β-Isobutylhomitamalsaures Calcium.

C_{10} H_{16} O_5 Ca + H_2O.

Die bei der Darstellung des lactonsauren Calciums erhaltene erste Salzabscheidung gab, direkt analysiert, keine auf oxysaures Salz gut passende Zahl. Die Lactonsäure wurde desshalb daraus wieder isoliert und mit klarem Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction in der Siedehitze behandelt. Nach kurzer Weile schied sich das oxysaure Salz weiss ab. Nachdem es abgesaugt und gewaschen ist, sieht es wie die isomere Verbindung (α) schwach rosa aus. Wenn einmal gebildet und abgeschieden, ist das Salz unlöslich in Wasser.

0,2608 gr lufttrockenes Salz gaben bei 170° - 0,0175 gr Wasser ab und erzeugten 0,1294 gr Ca SO_4.

Ber. auf C_{10} H_{16} O_5 Ca + H_2O		Gefunden
Ca	14,59	14,57
H_2O	6,57	6,71

β-Isobutylhomitamalsaures Baryum.

$C_{10}\ H_{16}\ O_5\ Ba.$

Nach mehreren vergeblichen Bemühungen gelang es mir, das Baryumsalz der zweibasischen Oxysäure, zur Analyse geeignet, herzustellen. Da es in Wasser fast gänzlich unlöslich ist und es aus freier Lactonsäure mit überschüssigem Barythydrat bereitet werden muss, war ich gezwungen, zu besonderen Vorsichtsmassregeln zu greifen, um die Bildung von Baryumcarbonat während der ganzen Operation zu verhindern. Zu dem Zwecke wurde die Lactonsäurelösung in einem Kolben zum Sieden erhitzt, der einen doppelt durchbohrten Kork trug. Durch eine Oeffnung führte ein enges Rohr zum Abzug des Wasserdampfes, durch die andre ging eine Sicherheitsröhre mit Eingusstrichter bis auf die Flüssigkeitsoberfläche. Nachdem im Gefässe die Luft durch Wasserdampf verdrängt war, wurde durch das Trichterrohr heisse Lösung, durch Umkrystallisieren gereinigten, Barythydrats filtriert bis die Flüssigkeit alkalische Reaction zeigte. Schon nach kurzem Kochen schied sich das oxysaure Salz als weisser, leichter, feinpulvriger Niederschlag ab. Nach 10 Minuten weiteren Siedens wurde der Niederschlag rasch mit der Pumpe abgesaugt, schnell und anhaltend mit siedendem Wasser gewaschen und dann mehrere Tage an der Luft getrocknet. Das staubfeine Salz ist wasserfrei.

0,2113 gr Salz, bei 170° getrocknet bildeten 0,1398 gr $BaSO_4$.

Ber. auf $C_{10}\ H_{16}\ O_5\ Ba$		Gefunden
Ba	38,81	38,90

β-Isobutylhomitamalsaures Silber.

$C_{10}\ H_{16}\ O_5\ Ag_2$.

Durch mehrstündiges Kochen des β-isobutylhomitamalsauren Baryums mit der ungefähr 900-1000fachen Menge Wasser löst es sich theilweise auf. Man lässt erkalten, filtriert vom ungelösten Salz ab und setzt zu der wieder etwas erwärmten Lösung salpetersaures Silber. Der entstehende weisse Niederschlag ballt sich schnell zusammen und setzt sich rasch zu Boden. Nach 12 Stunden Stehen im Dunkeln wird er filtriert und sorgfältig mit lauwarmen Wasser ausgewaschen. Das Salz ist recht beständig gegen Licht und Wärme, in heissem Wasser ist es ziemlich löslich, fällt aber aus der erkalteten Lösung wieder flockig aus. Zwei Tage wurde das Salz, vom Filter getrennt, auf Glas im Exsiccator belassen, dann zur Analyse bei 80° getrocknet.

0,2824 gr dieses trocknen Salzes lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd - 0,0958 gr H_2O; 0,2869 gr CO_2 und hinterliessen 0,1413 gr Ag.

Ber. auf $C_{10}\ H_{16}\ O_5\ Ag_2$		Gefunden
C	27,77	27,705
H	3,70	3,76
Ag	50,00	50,03

Verhalten der β-Isobutylhomoparaconsäure bei der trocknen Destillation.

Die Destillation der β-Säure verläuft unter genau denselben Erscheinungen, wie die der isomeren Säure[1]. Treibt man rasch über, so enthält das beim Erkalten erstarrende Produkt wiederum unzersetzte Lactonsäure, sodann eine flüchtige ein-

[1] Die ganze, mir zur Disposition stehende, Menge β-Lactonsäure betrug 10 gr, sodass nach Abspaltung von 1 resp. 2 Mol. CO_2 die Mengen der einzelnen Destillationsprodukte nur äusserst gering sein konnten.

basische (ungesättigte) Säure, ein Lacton und einen Kohlenwasserstoff. Das Lacton überwiegt diesmal gegenüber dem Kohlenwasserstoff. Die Trennung des Gemenges wird wie bei den Produkten der α-Säure ausgeführt. Die wiedergewonnene Lactonsäure wurde zum zweiten Male destilliert und ihre Zerfallsprodukte mit den ersten Portionen vereinigt.

Die Menge des Kohlenwasserstoffs, die so aus 10 Grm Lactonsäure erzielt wurde, reichte nicht zur Analyse aus, noch konnte selbst der Siedepunkt durch Destillation derselben ermittelt werden. Oefters wiederholte Bestimmungen nach A. Siwoloboff's[1] Methode führten zu dem constanten Siedepunkt 111.5°. Denselben Siedepunkt hatte das aus α- Isobutylhomoparaconsäure erzielte Isobutylbutylen. Es wäre indess gewagt, daraufhin an die Identität beider Produkte denken zu wollen, indem bei der grossen Anzahl möglicher Octylene (crc. 150) die Siedepunkte mehrerer, besonders solch ähnlich constituierter Isomerer nicht um 1-2 Grade differieren können.

Das Lacton wurde, wie bekannt, in Form des Baryumsalzes der einbasischen Oxysäure von den andern Destillationsprodukten getrennt. Das aus Alkohol als gelbe spröde Masse gewonnene Salz erwies sich nicht rein und wurde nicht weiter untersucht.

Die flüchtige Säure wurde in das Natriumsalz verwandelt, dessen Quantität jedoch zu gering war, um daraus die Säure gut abscheiden zu können. Es wurde also wieder gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und die freie Säure mit Wasser abdestilliert. Das Destillat wurde in das Calciumsalz, wie bei der isomeren Verbindung beschrieben ist, übergeführt. Dieses erhält man beim Verdunsten der concentrierten Lösung in feinen, ziemlich schwerlöslichen Nadeln. Beim Trocknen an der Luft giebt es etwas Krystallwasser ab. Bei 105° tritt langsame Zersetzung ein.

[1] A. Siwoloboff, Ber. 19,795.

0,1835 gr Salz bei 105° getrocknet, verloren 0,0231 gr H_2O und gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,0624 gr $CaSO_4$.

Ber. auf $(C_9H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$		Gefunden
Ca	9,90	10,00
H_2O	13,36	12,588

Für wasserfreies Salz (0,1604 gr) $(C_9H_{15}O_2)_2Ca$

	Berechnet	Gefunden
Ca	11,43	11,44

Silbersalz der einbasischen (ungesättigten?) Säure aus β-Isobutylhomoparaconsäure.

$C_{19}H_{15}O_2Ag$.

Das Silbersalz der flüchtigen Säure, welche durch die Destillation der β-Isobutylhomoparaconsäure ensteht, wird wie das analoge Salz der α-Reihe aus dem krystallisierten Calciumsalz bereitet und behandelt. Es ist weiss, flockig, in warmem Wasser ziemlich löslich, scheidet sich aus der Lösung wieder flockig ab und ist am Licht ziemlich beständig, weniger in der Wärme. Ich trocknete es bei 45°.

0,2467 gr Substanz verbrannte zu 0,1170 gr H_2O; 0,3654 gr CO_2 und 0,1015 gr Ag.

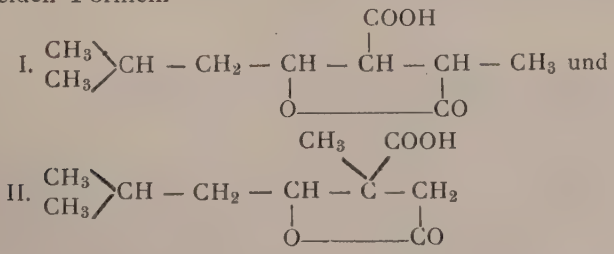
Ber. auf $C_9H_{15}O_2Ag$		Gefunden
C	41,06	40,393
H	5,70	5,27
Ag	41,06	41,14

Ich möchte den experimentellen Theil dieser Arbeit nicht schliessen, ohne nochmals die Eigenschaften beider Lactonsäuren und ihrer Derivate in übersichtlicher Weise zusammengestellt zu haben. Ein Blick auf die folgende diesbezügliche Tabelle wird die grosse Aehnlichkeit der zwei von der Brenzweinsäure abgeleiteten isomeren Verbindungen leicht hervortreten lassen.

	α-Säure. Schmp. 142°.	β-Säure. Schmp. 83°.
Beide Säuren bilden in bestimmtem Verhältniss ein bei 118° glatt schmelzendes, homogen aussehendes Gemisch.		
Habitus	Blätter (aus H_2O), Nadeln (aus C_6H_6 oder CS_2)	Blätter (aus H_2O), massive Krystalle (aus C_6H_6)
Löslichkeit	leichtlöslich in Aether, Alkohol, Chloroform	Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol
	ziemlich leichtlöslich in heissem Wasser, Benzol	in heissem Wasser (etwas schwerer als α)
	schwerlöslich in Lygroin, Schwefelkohlenstoff	Lygroin, Schwefelkohlenstoff
Lactons. Ca	2 H_2O, mikroskopische Krystalle	2 H_2O, federförmig, leichtlöslich
» Ba	2 H_2O, feine Nädelchen	4 H_2O, glänzende Prismen
» Ag	kleine, körnige Krystalle, sehr beständig	weisse, schwach rosa gefärbte Blätter, löslich in H_2O
2 bas. oxys. Ca	2 H_2O, schwach rosa, unlöslich in Wasser	1 H_2O, schwach rosa, unlöslich in Wasser
» Ba	2 H_2O, sehr schwerlöslich in H_2O, weiss	wasserfrei, weiss, in 900-1000 th. H_2O löslich
» Ag	sehr unbeständig, weisser Niederschlag	ziemlich beständig, in heissem H_2O ziemlich löslich
Zerfall in	C_8H_{16}, flüchtige Säure $C_9H_{16}O_2$, Lacton und eine Spur Valeraldehyd	flüchtige Säure $C_9H_{16}O_2$, mehr Lacton, sehr wenig Kohlenwasserstoff.
Casalz d. Säure (ungesättigt)	monosymmetrische, prismatische Krystalle oder Nadeln	Nadeln
Kohlenwasserstoff	Sdp. 111,5 - 112,5	Sdp. 111,5°.

Theoretische Betrachtung.

Wie bereits in der Einleitung dargethan, ergeben sich aus der Bildungsweise für die zwei gefundenen Lactonsäuren die beiden Formeln



Der hierin ausgedrückte Unterschied in der Constitution tritt aber, wie obige Zusammenstellung der Eigenschaften beider Säuren lehrt, aus der Natur der beiden Isomeren in keiner Weise hervor und diese giebt keinen Fingerzeig, welchem der beiden Produkte Formel I oder Formel II zukäme.

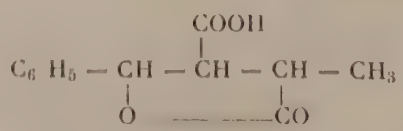
Auch die Art ihres Zerfalls lässt hierüber im Zweifel, wenn sie nicht in Verbindung mit dem Zerfall analoger Verbindungen betrachtet wird. Mit beiden Formeln lässt sich die Bildung sowohl des Kohlenwasserstoffs, als des Lactons und der einbasisch ungesättigten Säure erklären.

Vergleicht man indessen die vorliegenden Resultate mit den Erfahrungen, die Penfield und Liebmann mit den zwei isomeren Phenylhomoparaconsäuren gemacht haben, so drängt sich ein Analogieschluss auf, der mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit die zwei Constitutionsmöglichkeiten in die beiden isomeren Lactonsäuren theilt.

Penfield (Ann. 216) hatte durch Destillation seiner Phenylhomoparaconsäure vom Schmelzpunkt 177° einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ erhalten, dessen Identität mit dem, von Aronheim[1] erhaltenen, Phenylbutylen fast sicher ist und welchem aus den (l. c) angeführten Gründen die Constitution

$$C_6H_5 - CH_2 - CH = CH - CH_3$$

zukommen muss. Hieraus folgt nun allein schon am ungezwungensten, dass die Penfield'sche Säure die Constitution



besitzen muss.

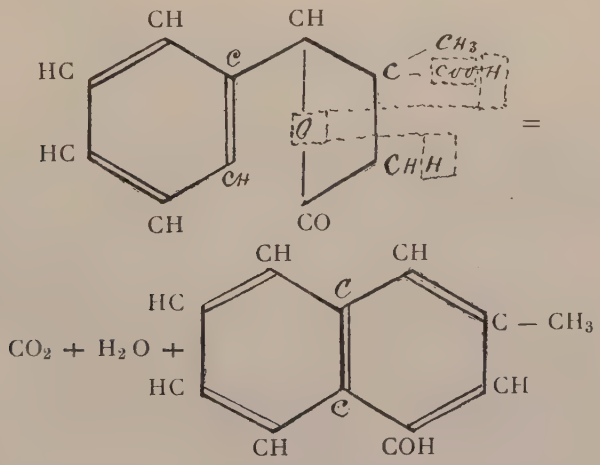
[1] Aronheim, Ann. 171,219.

Lieferte nun auch die zweite Isomere einen Kohlenwasserstoff, so musste dieser identisch sein mit β-Butenylbenzol, Siedepunkt 184-186 °

$$C_6H_5 - CH = C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

welches Perkin[1] aus Benzaldehyd und Isobuttersäure, Fittig und Jayne[2] durch Erhitzen der Phenyloxypivalinsäure erhalten hatten. Diese Ansicht war bereits von Roser[3] ausgesprochen.

Dieser Kohlenwasserstoff ist indessen noch nicht isoliert. Bei der Destillation der zweiten Phenylhomoparaconsäure (sg. Isophenylhomoparaconsäure) Schmelzpunkt 123.5 °, erhielt Liebmann in kleiner Menge ein α-Methylnaphtol, dessen Bildung sich indessen aus beiden Lactonsäureformeln erklären lässt.

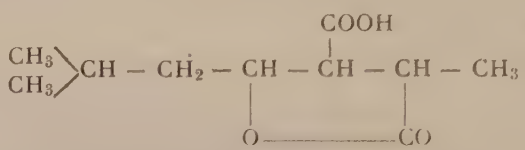


Diese Destillation förderte also keine Anhaltspunkte für die Constitution der resp. beiden Lactonsäuren zu Tage.

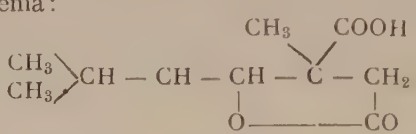
[1] Perkin, Journ. ch. soc. 1879,138.
[2] Fittig u. Jayne, Ann. 216,115.
[3] Roser, Ber. 17,2778.

Ein Kohlenwasserstoff entsteht aber hauptsächlich aus der Säure, worin das Methyl (der Brenzweinsäure) in α-Stellung steht. Diese Säure ist die höher schmelzende.

Ganz dasselbe haben wir bei der α-Isobutylhomoparaconsäure. Sie schmilzt höher als die β-Säure[1] und liefert ebenfalls einen Kohlenwasserstoff als Hauptprodukt. Auch die Nebenprodukte sind dieselben, wie bei der Destillation der Penfield'schen Säure. Für meine α-Säure wird also die Constitution



in Anspruch zu nehmen sein. Für die β-Säure bleibt dann übrig das Schema:

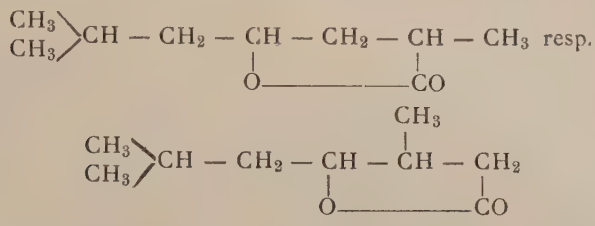


Sie liefert zwar auch einen Kohlenwasserstoff, aber in bedeutend untergeordneter Menge. — Weiterhin sehe ich eine Beziehung meiner α-Säure zur Penfield'schen Säure darin, dass sie von beiden Isomeren die leichter in Wasser lösliche ist, während jedesmal die niedriger schmelzenden Verbindungen die resp. schwerer löslichen sind.

Erörtern wir nun die Frage nach der Constitution der Destillationsprodukte der Lactonsäuren, so bieten sich bei jedem derselben — ausgenommen den Lactonen — eine grosse Zahl von theoretischen Möglichkeiten dar, unter welchen die vorliegenden experimentellen Daten wiederum keine Wahl erlauben.

[1] Der Unterschied der Schmelztemperaturen zwischen α- und β-Isobutylhomoparaconsäure (142 ÷ 83) = 59° ist fast derselbe wie zwischen Penfield's (177°) und Liebmanns (123,5°) Säure.

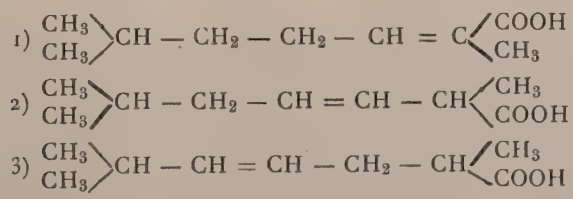
Die beiden Lactone entstehen jedenfalls durch Abspaltung von CO_2 aus der Carboxylgruppe, sind also



constituiert und werden durch die Namen α- resp. β-Isobutylvalerolacton genügend gekennzeichnet.

Demgegenüber ist die Erklärung der Bildung der einbasisch ungesättigten Säuren nicht so klar und einfach.

Wie Fittig und mit ihm Schneegans[1] annimmt, wird ebenfalls Kohlensäure aus der Carboxylgruppe abgespalten und ausserdem der Lactonring gesprengt. Zur Bildung der neuen Carboxylgruppe muss jedoch ein Wasserstoffatom an ein andres Kohlenstoffatom wandern. Je nachdem die verschiedenen, in Betracht kommenden H-Atome ihren Platz wechseln, ändert sich der Ort der doppelten Bindung. So können aus der einen (α) Lactonsäure entstehen die drei Säuren



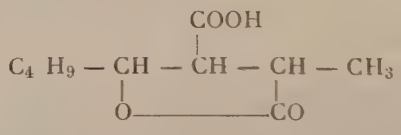
und ebenso leiten sich drei Säuren von der β-Lactonsäure ab, die sich nur dadurch von den resp. vorstehenden unterscheiden, dass sie β-Methylverbindungen sind. Die Fälle I haben indessen wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da es bis

[1] Ann. 227,95.

jetzt stets gelungen ist, die ungesättigten Säuren durch Kochen mit Schwefelsäure in die isomeren Lactone überzuführen, eine Reaction, die nur Formel II oder Formel III zulässig macht.

Die Ansichten hierüber concentrierten sich bis jetzt nicht auf eine dieser Möglichkeiten. Fittig[1] und Schneegans[2] halten den Fall II (Bildung von β-γ ungesättigten Säuren) für wahrscheinlicher, wie er auch gezwungener Weise bei Phenylparaconsäure[3] eintritt. Delisle[4] schliesst dagegen aus der Entstehung von Hydrosorbinsäure aus Aethylparaconsäure auf die dritte Weise des Zerfalls.

Zur endgültigen Entscheidung müsste bei möglichst vielen dieser ungesättigten Säuren die Kalischmelze vorgenommen werden. Im vorliegenden Falle standen jedoch die nöthigen Mengen Material hierfür nicht zu Gebote. Es müssten nämlich aus den, von der Säure



sich ableitenden Säuren:

1) Isobutyl-α-methylcrotonsäure (Formel 1) entstehen = Isocapronsäure und Propionsäure;

2) aus Isobutyl-α-methylisocrotonsäure (Formel 2) = Isovaleriansäure und Dimethylessigsäure;

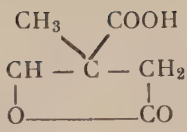
3) aus Trimethyl-α-hydrosorbinsäure (Formel 3) = Isobuttersäure und Aethylmethylessigsäure.

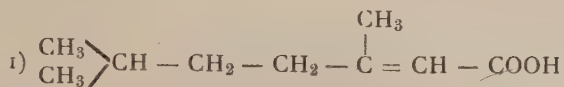
[1] Fittig, Berichte 18.2523.

[2] Schneegans, Inaug.-Diss. Strassburg 1884 p. 36 und Ann. 227,95.

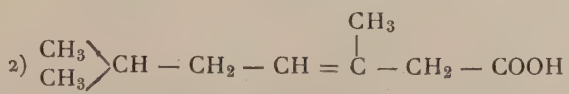
[3] Fittig u. Jayne, Ber. 14,1824; Ann. 216,97.

[4] Delisle, Dissert. Strassb. 1885 p. 41.

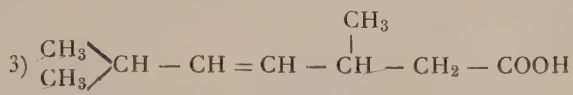
Aus den von der Lactonsäure  sich ableitenden Säuren



entstände Isoheptylsäure + Essigsäure.



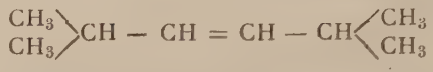
entstände Isovaleriansäure + Buttersäure.



entstände Isobuttersäure + Isovaleriansäure.

In ganz analoger Weise leiten sich nun von jeder Lactonsäure drei Kohlenwasserstoffe, Octylene und zwar Isobutylbutylene, ab, die sich nur durch die Stellung der doppelten Bindung unterscheiden. Auch ihre Bildung ist ohne Wanderung eines Wasserstoffatoms nicht leicht denkbar. Diese Art molekularer Umlagerung ist indessen ja eine häufiger auftretende Erscheinung im Gebiete der Chemie. Wir finden bei manchen dieser ungesättigten Verbindungen das Bestreben, einfache, normale Ketten zu bilden. Trotzdem ist es, wie bereits angedeutet, mehr als zweifelhaft, die Umwandlung eines secundären Kohlenwasserstoffes, wie er sich von der β-Lactonsäure ableiten muss, in einen Kohlenwasserstoff der α-Reihe mit normalem Butylenrest anzunehmen. Die Identität der Siedepunkte beider erhaltenen Octylene ist in keiner Weise entscheidend.

Von den drei möglichen Octylenen der β-Reihe ist keinesfalls das



constituierte in dem erhaltenen β-Octylen zu suchen. Jene Formel gebührt nämlich dem von Fossek[1] aus Diisopropylglykol, Wasser und alkoholischem Kali erhaltenen s-Diisopropylaethylen vom Siedepunkt 116-120°.

Wenn nun auch noch manche Frage in dieser Untersuchung zu Tage gefördert wurde, die theils aus Mangel an Material, theils weil sie nicht im Mittelpunkte des Interesses stand, unerledigt geblieben ist und weiterem Studium vorbehalten bleiben muss, so ist doch in der Hauptsache genauere Kenntniss über die interessanten, feinen Isomerieverhältnisse der Lactonsäuren und über die Unterschiede im Zerfall der Homoparaconsäuren gegenüber dem der substituierten Paraconsäuren erlangt worden.

[1] Fossek, Monatshefte 4,673.

Lebenslauf.

Am 24. Juni 1864 wurde ich, Franz Feist, als Sohn des Fabrikanten Wilhelm Feist, in Frankfurt a/M. geboren. Ostern 1872 trat ich daselbst in die Septima der „Wöhlerschule“ Realschule I O. (Realgymnasium) ein und verliess die Schule Ostern 1882 mit dem Zeugniss der Reife. Darauf studierte ich zwei Semester Naturwissenschaften an der Universität Berlin und hörte dort — sowie als Hospitant an der Landwirthschaftlichen Hochschule, dem kgl. Polytechnikum und der kgl. Bergakademie — die Vorlesungen der Herren Professoren Arzruni, G. H. Droysen, v. Helmholtz, Liebermann, Paalzow, Pinner, v. Treitschke, Schmoller, Wittmack und arbeitete im Laboratorium der Bergakademie bei Herrn Prf. Finkener. — Von Ostern 1883 bis jetzt lag ich in Strassburg hauptsächlich chemischen Studien ob. Ich hörte bei den Herren Professoren und Dozenten Baragiola, Bücking, Fittig, Gerland, Groth, Kundt, Windelband und Wolff und arbeitete praktisch unter Leitung der Herren Professoren Fittig, Kundt und Bücking.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich innigen Dank.

Strassburg, i/E. den 2. Juni 1886.